Доклады Академии наук СССР
1971. Том 200, № 2

УДК 535.37

ФИЗИКА

Академик АН БССР А. Н. СЕВЧЕНКО, Л. И. БУРОВ, Е. С. ВОРОПАЙ,
А. М. САРЖЕВСКИЙ

К ВОПРОСУ О ПОЛЯРИЗАЦИИ ДВУХФОТОННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Хотя проблеме двухфотонного поглощения посвящено довольно много работ, вопрос о механизме двухфотонного поглощения еще нельзя считать полностью решенным. Для его решения очень важным является изучение поляризационных свойств флуоресцирующей молекулы, которые могут дать ценную информацию о промежуточных состояниях.

В работе ([1]) был проведен расчет поляризации флуоресценции антрацена при двухфотонном возбуждении. При этом принималось во внимание, что, исходя из группы симметрии молекулы антрацена, промежуточными состояниями могут являться состояния симметрии B_{2u}. Данные расчета согласовывались с экспериментальными результатами, полученными в ([1]).

Расчет поляризации флуоресценции при двухфотонном возбуждении в более общем случае был приведен П. П. Феофиловым ([2]). Процесс моделировался тремя классическими осцилляторами, где два идентичных осциллятора отвечали за двухфотонное поглощение, а третий был осциллятором испускания. Рассматривая различные комбинации π- и σ-осцилляторов, автор получил ряд значений предельной степени поляризации.

Моделирование процесса двухфотонного поглощения с помощью двух осцилляторов на языке квантовой теории означает предположение о существовании только одного промежуточного состояния, однако было показано, что, например, для антрацена необходимо учитывать, по крайней мере, два промежуточных состояния ([3]). Кроме того, использование двух идентичных осцилляторов в качестве модели двухфотонного поглощения означает отсутствие в случае π-осцилляторов угла между ними. Между тем, для антрацена, у которого основную роль играют π-осцилляторы, было найдено, что угол между поглощающими равен 90° ([1]).

В данной работе была поставлена задача получить достаточно общую формулу для поляризации флуоресценции при двухфотонном возбуждении.

Рассматривался случай изотропного распределения поглощающих молекул, возбуждаемых линейно поляризованным светом. Кроме того, принимая во внимание, что для большинства лазеров, применяемых в качестве источников возбуждения, время импульса составляет 20—100 нсек, а время релаксации на флуоресцирующий уровень для исследуемых веществ на несколько порядков меньше, расчет можно вести в квазистационарном приближении.

При сделанном предположении вероятность двухфотонного поглощения можно записать в виде

$$W_{ij} = \frac{8\pi^2}{\hbar^4} |\mathbf{e}_1 \hat{\beta} \mathbf{e}_2|^2 \frac{\gamma_{ji} u_1 u_2}{\gamma_{ji}^2 + (\omega_{ji} - \omega_1 - \omega_2)^2}, \qquad (1)$$

где $\hat{\beta}$ — тензор поляризуемости при двухфотонном возбуждении,

$$\hat{\beta} = \sum_k \left(\frac{\mathbf{P}_{ik} \cdot \mathbf{P}_{kj}}{\omega_{ki} - \omega_1} + \frac{\mathbf{P}_{kj} \cdot \mathbf{P}_{ik}}{\omega_{ki} - \omega_2} \right). \qquad (2)$$

Здесь $\mathbf{P}_{nm}$ — матричные элементы дипольного перехода $n \to m$; i, j, k — индексы начального, конечного и промежуточных состояний; ω_{nm} — частота перехода $n \to m$; ω_1 и ω_2 — частоты падающих потоков; $\mathbf{e}_1$ $\mathbf{e}_2$, u_1 и u_2 — векторы поляризации и плотности излучения потоков; γ_{ji} — полуширина перехода $j \to i$; точки в выражении (2) означают диадное произведение; $\hat{\beta}$ — тензор самого общего вида. Чтобы не рассматривать вопрос о его диагонализации, предположим, что $\hat{\beta}$ эрмитов. В таком случае тензор приводится к диагональному виду всегда.

Как всякий тензор, $\hat{\beta}$ можно представить в виде суммы симметричного $\hat{\beta}_{(\ )}$ и антисимметричного $\hat{\beta}_{[\ ]}$ тензоров. Тогда симметричную часть можно представить вещественной матрицей, а антисимметричную — чисто мнимой.

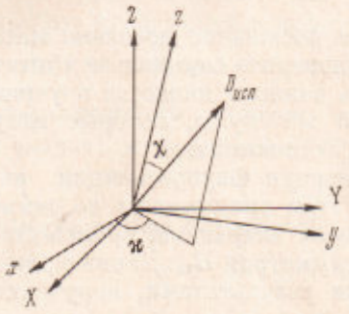

Рис. 1

Рассмотрим случай параллельных векторов поляризации падающих потоков, т. е. $\mathbf{e}_1 = \mathbf{e}_2 = \mathbf{e}$. Этот случай охватывает довольно распространенную экспериментальную ситуацию, когда возбуждение ведется одним источником. С учетом последнего, выражение (1) приводится к виду

$$W_{ij} = \frac{8\pi^2}{\hbar^4} |\mathbf{e}\hat{\beta}_{(\ )}\mathbf{e}|^2 \frac{\gamma_{ji} u_1 u_2}{\gamma_{ji}^2 + (\omega_{ji} - \omega_1 - \omega_2)^2}. \quad (3)$$

Переходя от лабораторной системы координат (XYZ) к системе координат, жестко связанной с молекулой (молекулярной системе координат xyz (рис. 1), в которой $\hat{\beta}_{(\ )}$ диагонален (а этот переход можно совершить всегда)), можно выразить вероятность двухфотонного поглощения через главные значения $\beta_{(\ )}$ и углы Эйлера.

Рассматривая значения вероятности двухфотонного поглощения для мощностей излучения, используемых в экспериментах, можно записать соотношение

$$W_{ij} \ll A_{ji}, \quad (4)$$

где A_{ji} — вероятность спонтанного перехода.

При таком условии можно пренебречь эффектами насыщения. В таком случае для заселенности флуоресцирующего уровня можно получить выражение

$$n_m = K_m W. \quad (5)$$

Здесь K_m — коэффициент, построенный из вероятности неоптических и спонтанных переходов, а W — вероятность двухфотонного поглощения.

Если считать, что волновые векторы падающих волн параллельны оси Y, то для интенсивностей флуоресценции I_z и I_x можно получить

$$I_Z = \frac{24\pi^3}{35\hbar_4} A [a_1^2(1 + 4\sin^2\chi\cos^2\varkappa) + a_2^2(1 + 4\sin^2\chi\sin^2\varkappa) + a_3^2(1 + 4\cos^2\chi) + 2a_1a_2(1 - {}^2/_3\cos^2\chi) + 2a_1a_3(1 - {}^2/_3\sin^2\chi\sin^2\varkappa) + 2a_2a_3(1 - {}^2/_3\sin^2\chi\cos^2\varkappa)] \frac{\gamma_{ji}u_1u_2}{\gamma_{ji}^2 + (\omega_{ji} - \omega_1 - \omega_2)^2}; \quad (6)$$

$$I_X = \frac{24\pi^3}{35\hbar^4} A [a_1^2(3 - 2\sin^2\chi\cos^2\varkappa) + a_2^2(3 - 2\sin^2\chi\sin^2\varkappa) + a_3^2(3 - 2\cos^2\chi) + {}^2/_3a_1a_2(2 + \cos^2\chi) + {}^2/_3a_1a_3(2 + \sin^2\chi\sin^2\varkappa) + {}^2/_3a_2a_3(2 + \sin^2\chi\cos^2\varkappa)] \frac{\gamma_{ji}u_1u_2}{\gamma_{ji}^2 + (\omega_{ji} - \omega_1 - \omega_2)^2}. \quad (7)$$

Если наблюдение вести вдоль оси X, то для поляризации флуоресценции получится

$$P = [a_1^2(3\sin^2\chi\cos^2\varkappa - 1) + a_2^2(3\sin^2\chi\sin^2\varkappa - 1) + a_3^2(3\cos^2\chi - 1) + a_1a_2(1/3 - \cos^2\chi) + a_1a_3(1/3 - \sin^2\chi\sin^2\varkappa) + a_2a_3(1/3 - \sin^2\chi\cos^2\varkappa)] :$$

$$: [a_1^2(2 + \sin^2\chi\cos^2\varkappa) + a_2^2(2 + \sin^2\chi\sin^2\varkappa) + a_3^2(2 + \cos^2\chi) + a_1a_2(5/3 - 1/3\cos^2\chi) + a_1a_3(5/3 - 1/3\sin^2\chi\sin^2\varkappa) + a_2a_3(5/3 - 1/3\sin^2\chi\cos^2\varkappa)]. \quad (8)$$

Здесь a_1, a_2, a_3 — собственные значения тензора $\hat{\beta}_{(\ )}$, углы χ, $\varkappa$ характеризуют направление дипольного момента испускания относительно молекулярной системы координат (рис.1), A — интегральный коэффициент Эйнштейна.

Из выражения (2) можно видеть, что главные значения тензора построены из проекций матричных элементов дипольных моментов на оси координат. Непосредственный расчет даже для простейших квантовых систем затруднен. Поэтому целесообразно находить эти значения из эксперимента. Однако, как видно из выражения (8), для определения степени поляризации достаточно знать соотношение между собственными значениями тензора.

Рассмотрим два частных случая. Пусть молекула является линейной относительно поглощения, т. е. все дипольные поглощающие моменты параллельны. В этом случае можно положить $a_1 = a_2 = 0$ и выражение (8) примет вид

$$P = (3\cos^2\chi - 1) / (2 + \cos^2\chi). \quad (9)$$

Если считать, что и испускающий момент параллелен поглощающим, то для P получится значение $2/5$. Это соответствует данным работы [2] для π — π-поглощения и π-испускания.

Рассмотрим теперь допущения, сделанные авторами [1] для антрацена. Применительно к нашей формуле эти допущения запишутся в виде

$$a_1 = a_2 = a, \quad a_3 = 0, \quad \chi = 90°, \quad \varkappa = 45°.$$

Тогда для P получим значение $1/5$, что совпадает с данными [1].

При выводе формулы (8) считалось, что $\hat{\beta}$ эрмитов. Если отказаться от этого требования, то встает вопрос о приведении тензоров к диагональному виду. Либо он к такому виду приводится, тогда выражение для поляризации флуоресценции не должно существенно отличаться от формулы (8), либо $\hat{\beta}$ сводится к одной из жордановых форм. В этом случае в выражениях для интенсивностей флуоресценции I_z и I_x могут появиться члены, не зависящие от главных значений тензора.

Авторы выражают благодарность П. А. Апанасевичу за участие в обсуждении данной работы.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина
Минск

Поступило
28 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] W. L. Peticolas, K. E. Rickhoff, Phys. Let., 15, 230 (1965). [2] П. П. Феофилов, Оптика и спектроскопия, 26, 4 (1969). [3] М. Д. Галанин, З. А. Чижикова, Письма ЖЭТФ, 4, 2 (1966).